

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07196743 A**(43) Date of publication of application: **01.08.95**

(51) Int. Cl.

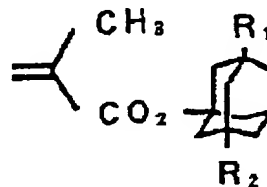
**C08F220/20  
H01L 21/027**(21) Application number: **05338112**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**(22) Date of filing: **28.12.93**(72) Inventor: **TAKECHI SATOSHI  
KODACHI AKIKO****(54) RADIATION-SENSITIVE MATERIAL AND  
METHOD FOR FORMING PATTERN**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject material comprising the copolymer of an adamantyl methacrylate with a specific vinylic monomer, useful for lithography using an excimer laser, etc., as a light-exposing source, excellent in transparency and etching durability, having high sensitivity, and not peeled.

**CONSTITUTION:** This material comprises the copolymer of an adamantyl methacrylate (derivative) of the formula (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> are each H, methyl) preferably in an amount of 40-70mol.% with a vinylic monomer whose  $\alpha$ -position is substituted with an electron-attracting group (e.g. methyl  $\alpha$ -chloroacrylate, ethyl  $\alpha$ -cyanoacrylate).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



725

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-196743

(43) 公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 220/20	MMG	7242-4 J		
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/ 30	5 4 1 S

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-338112

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 武智 敏

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 小太刀 明子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 北野 好人

(54) 【発明の名称】 放射線感光材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】本発明は、電子線を露光源とするリソグラフィにおいて使用する、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、剥がれの少ない放射線感光材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

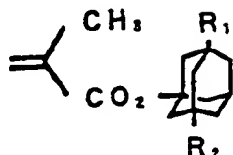
【構成】メタクリル酸アダマンチルモノマと $\alpha$ -クロロアクリル酸メチルモノマとを2:1の割合で仕込み、開始剤AIBNを添加し、加熱した後、メタノールに沈澱させて精製し、次式

【化4】で示される、組成比53:47、重量平均分子量57000の共重合体を得た。このポリマをシクロヘキサノンに溶かしたレジスト溶液をSiウェーハ上に塗布し、プリベークした後、電子線露光及び現像をした。このとき露光エネルギーの閾値エネルギー $E_{th}$ は $3\mu C/cm^2$ で、 $0.4\mu m$ 幅のL&Sを解像した。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式

## 【化1】



(式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子又はメチル基を表す。) で示されるメタクリル酸アダマンチル又はその誘導体と  $\alpha$  位が電子吸引基で置換されたビニルモノマを含む共重合体からなることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項2】 請求項1記載の放射線感光材料において、前記共重合体におけるアダマンチル基を有する単位構造が、40～70mol%であることを特徴とする放射線感光材料。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを基板上に塗布した後、プリベークを行い、前記基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、ポストベークを行い、前記基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法に関する。近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやLSIが実用化されており、こうした素子の高集積化・微細化に伴ない、微細加工技術における最小線幅はサブミクロン乃至ハーフミクロン以下の領域に及んでおり、更に微細化の傾向にある。

【0002】 微細加工技術における微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上にレジストを被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後レジストを溶解除去することにより薄膜パターンを得るリソグラフィ(写真蝕刻)技術の使用が必須である。そしてこのリソグラフィ技術に使用する露光光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴って短波長化が進み、遠紫外線、電子線、X線などが光源として用いられるようになった。

【0003】 従って、特に電子線を用いた新たなリソグラフィ技術に対応して、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されてい

る。

## 【0004】

【従来の技術】 電子線用ポジレジストについては、容易に高感度を達成できるレジストとして化学増幅レジストの開発がすすんでいるが(H. Ito and C. G. Willson, ACS Symp. Ser. 242, 1-13, 1984 ほか多数)、表面不溶化層の生成やPEDのため、安定した性能が得られない。特にポジレジストにおいては顕著でありその実用化は困難である。

【0005】 そのため、本発明者らは、電子線用ポジレジストとして、 $\alpha$ メチルスチレン共重合体を提示した(特開昭63-137227号参照)。この共重合体はスチレン骨格をもっているため、ドライエッチングに優れており、電子線の照射により分解し、分子量による溶解度の差を利用してパターンニングを行うものである。ところが、この $\alpha$ メチルスチレン共重合体は実用可能な感度が得られているものの、スループットを考えると更なる高感度化が必要である。こうした高感度化は強現像液を使うことによって可能であるが、未露光部の膜べりや解像性の低下を生じるため限界があるため、より高感度を達成するためには樹脂自体をより高い分解効率をもつポリマに変えることが必要である。

## 【0006】

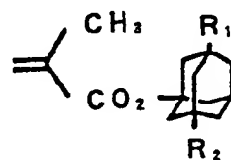
【発明が解決しようとする課題】 このように、電子線用ポジレジストとして開発した $\alpha$ メチルスチレン共重合体からなるレジストも、スループットを向上させるために更なる高感度化を図らなければならないという課題があった。そこで本発明は、エキシマレーザや電子線を露光源とするリソグラフィにおいて使用する、優れた透明性及びエッチング耐性のみならず、高感度で、剥がれの少ない放射線感光材料及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、一般式

## 【0008】

## 【化2】



(式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子又はメチル基を表す。) で示されるメタクリル酸アダマンチル又はその誘導体と  $\alpha$  位が電子吸引基で置換されたビニルモノマを含む共重合体からなることを特徴とする放射線感光材料によって達成される。

【0009】 また、上記の放射線感光材料において、前記共重合体におけるアダマンチル基を有する単位構造が、40～70mol%であることが好ましい。尚、こ

ここで、メタクリル酸アダマンチル又はその誘導体と共重合させるモノマは $\alpha$ 位に電子吸引基をもつビニルモノマである。例をあげれば、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸エチル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸イソプロピル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、 $\alpha$ -ブromoアクリル酸メチル、 $\alpha$ -ブromoアクリル酸エチル、 $\alpha$ -ブromoアクリル酸イソプロピル、 $\alpha$ -ブromoアクリル酸、 $\alpha$ -トリフメチルクロアクリル酸メチル、 $\alpha$ -トリフメチルクロアクリル酸エチル、 $\alpha$ -トリフメチルクロアクリル酸イソプロピル、 $\alpha$ -トリフメチルクロアクリル酸2, 2, 2-トリフフロエチル、イタコン酸、イタコン酸ジメチル、イタコン酸モノメチル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、フマロニトリル、グルタロニトリル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸メチル、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エチルなどが挙げられるが、これらのモノマに限られるものではない。

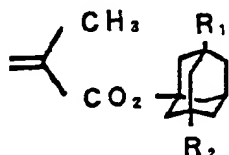
【0010】また、上記課題は、上記の放射線感光材料を用いてレジストを形成し、前記レジストを基板上に塗布した後、プリベークを行い、前記基板上の前記レジストに放射線を選択的に露光した後、ポストベークを行い、前記基板上の前記レジストを現像して、所定のレジストパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法によって達成される。

【0011】

【作用】本発明は、一般式

【0012】

【化3】



(式中、R1 及びR2 はそれぞれ水素原子又はメチル基

を表す。)で示されるメタクリル酸アダマンチル又はその誘導体と $\alpha$ 位が電子吸引基で置換されたビニルモノマとを含む共重合体からなる放射線感光材料であり、このメタクリル酸アダマンチル又はその誘導体からなる重合体は $\alpha$ -メチル置換アクリル構造であるため、電子線照射により分解する。 $\alpha$ -メチル置換アクリル構造をもつ分子鎖の切断効率 $\alpha$ -メチルスチレン構造の10倍以上である。更に、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体より高い切断効率を有するにも関わらず、メタクリル酸アダマンチル又はその誘導体からなる重合体は $\alpha$ -メチルスチレン重合体に匹敵するドライエッチング耐性をもっている。他方、 $\alpha$ 位がハロゲン又はシアノなどの電子吸引基で置換されたアクリルポリマは電子線照射により非常に分解し易い。このため切断効率の低い $\alpha$ -メチルスチレンとの共重合体においても、実用可能な感度が得られる。そこで、更に分解効率を高め、高感度化を達成するためにメタクリル酸アダマンチル又はその誘導体と電子吸引基で置換されたアクリル酸エステルとの共重合体とした。

【0013】ここで、この共重合体におけるアダマンチル基を有する単位構造が40~70mol%であることが好ましいとしたのは、メタクリル酸アダマンチル又はその誘導体の組成比が40~70mol%より少ないとドライエッチング耐性が劣り、逆に多いと感度が低下するからである。

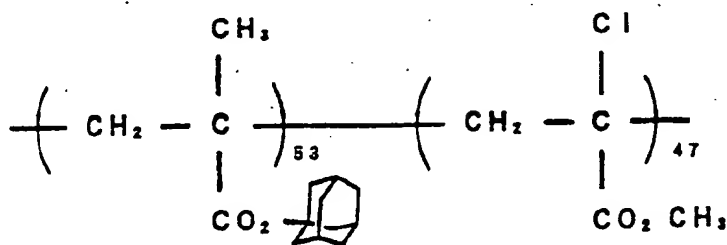
【0014】

【実施例】

【実施例 1】メタクリル酸アダマンチルモノマと $\alpha$ -クロロアクリル酸メチルモノマとを2:1の割合で仕込み、0.5mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とし、開始剤としてAIBNを10mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間加熱した。加熱後大量のメタノールに沈澱させ、精製を行った。その結果、次式

【0015】

【化4】



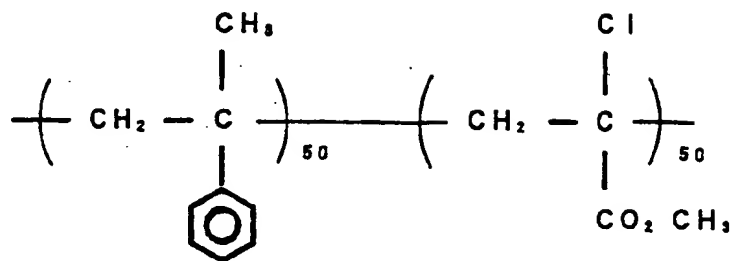
で示される、組成比53:47、重量平均分子量57000の共重合体を得た。次に、こうして合成したポリマをシクロヘキサノンに溶かし、10wt%のレジスト溶液を調整した。この溶液をスピンコート法によりSiウェーハ上に0.5 $\mu$ m厚に塗布し、オープンで温度20

0℃、20分間のプリベークを行った。

【0016】こうして得られたSiウェーハを加速電圧20KVの電子線露光装置を使って選択的に露光した。その後、容積比3:1のキシレン/IPA( )の混合液を用いた5分間現像した。このときの露光

エネルギーの閾値エネルギー $E_{th}$ は $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示し、 $0.4\mu\text{m}$ 幅のL&Sを解像した。  
 [比較例 1] 次式

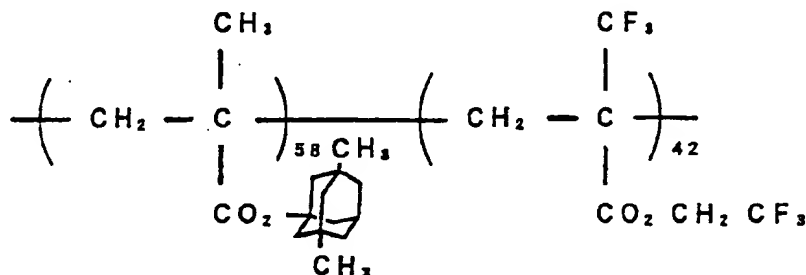
【0017】  
 【化5】



で示される、 $\alpha$ -メチルスチレンと $\alpha$ -クロロアクリル酸メチルとの1:1の共重合体(重量平均分子量56000)の $\alpha$ -ジクロロベンゼン12wt%溶液をレジスト溶液として調整した。この溶液をスピンコート法によりSiウェーハ上に $0.5\mu\text{m}$ 厚に塗布し、オーブンで温度 $200^\circ\text{C}$ 、20分間のプリベークを行った。こうして得られたSiウェーハを加速電圧20KVの電子線露光装置を使って選択的に露光した。その後、キシレンを用いて20分間現像した。このときの露光エネルギーの閾値エネルギー $E_{th}$ は $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。

【実施例 2】メタクリル酸3, 5-ジメチルアダマンチルモノマと $\alpha$ -トリフロロメチルアクリル酸2, 2, 2-トリフロロエチルモノマとを1:3で仕込み、8mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とし、開始剤としてAIBNを1mol%添加した。その後、温度 $80^\circ\text{C}$ で約3.5時間重合した。重合終了後、大量のメタノールに沈澱させて精製を行い、次式

【0018】  
 【化6】

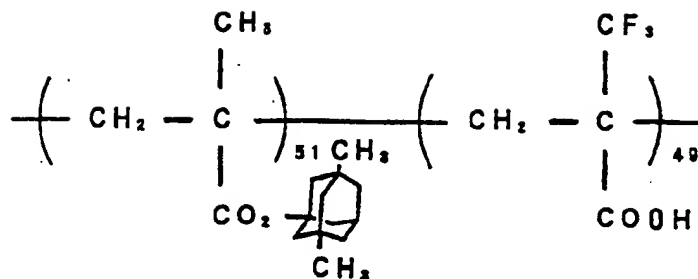


で示される、組成比58:42、重量平均分子量30000、分散度1.9の共重合体を得た。次に、こうして合成したポリマをシクロヘキサノンに溶かし、12wt%のレジスト溶液を調整した。この溶液をスピンコート法によりSiウェーハ上に $0.5\mu\text{m}$ 厚に塗布し、オーブンで温度 $200^\circ\text{C}$ 、20分間のプリベークを行った。こうして得られたSiウェーハを加速電圧20KVの電子線露光装置を使って選択的に露光した。その後、酢酸イソアミルで5分間現像した。このときの露光エネルギーの閾値エネルギー $E_{th}$ は $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示し、その

解像性は $0.45\mu\text{m}$ 幅のL&Sであった。

【実施例 3】メタクリル酸3, 5-ジメチルアダマンチルモノマと $\alpha$ -トリフロロメチルアクリル酸とを1:3で仕込み、8mol/lの1, 4-ジオキサン溶液とし、開始剤としてBPOを1mol%添加した。その後、温度 $80^\circ\text{C}$ で約5時間重合した。重合終了後、大量のジエチルエーテルに沈澱させて精製を行い、次式

【0019】  
 【化7】



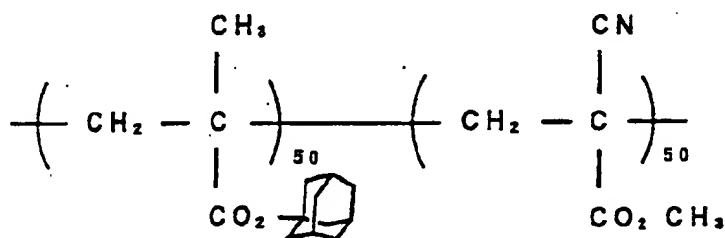
で示される、組成比51:49、重量平均分子量23000、分散度2.1の共重合体を得た。次に、こうして合成したポリマをエチルセロソルブに溶かし、12wt%のレジスト溶液を調整した。この溶液をスピンコート法によりSiウェーハ上に0.5μm厚に塗布し、オーブンで温度170℃、20分間のプリベークを行った。こうして得られたSiウェーハを加速電圧20KVの電子線露光装置を使って選択的に露光した。その後、酢酸エチルで5分間現像した。このときの露光エネルギーの閾値エネルギーE<sub>th</sub>は1.6μC/cm<sup>2</sup>を示し、その解像性は0.5μm幅のL&Sであった。

【実施例 4】上記実施例1におけるメタクリル酸アダマンチルの代わりに、メタクリル酸3,5-ジメチルアダマンチルを用いても、同様の結果が得られた。

【実施例 5】メタクリル酸アダマンチルモノマとα-シアノアクリル酸メチルモノマとを1:1で仕込み、1mol/lのベンゼン溶液とし、開始剤としてAIBNを5mol%添加した。その後、温度80℃で約8時間重合した。重合終了後、大量のメタノールに沈澱させて精製を行った。こうして、次式

【0020】

【化8】



で示される、組成比50:50、重量平均分子量120000、分散度1.8の共重合体を得た。次に、こうして合成したポリマをシクロヘキサノンに溶かし、9wt%のレジスト溶液を調整した。この溶液をスピンコート法によりSiウェーハ上に0.5μm厚に塗布し、オーブンで温度200℃、20分間のプリベークを行った。こうして得られたSiウェーハを加速電圧20KVの電子線露光装置を使って選択的に露光した。その後、メチルエチルケトンで3分間現像した。このときの露光エネルギーの閾値エネルギーE<sub>th</sub>は4μC/cm<sup>2</sup>を示し、解像性は0.4μm幅のL&Sパターンが得られた。

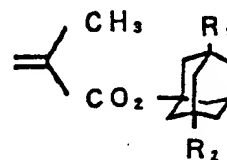
【実施例 6】上記実施例5におけるメタクリル酸アダマンチルの代わりに、メタクリル酸3,5-ジメチルアダマンチルを用いても、同様の結果が得られた。

【0021】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、一般式

【0022】

【化9】



(式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子又はメチル基を表す。)で示されるメタクリル酸アダマンチル又はその誘導体とα位が電子吸引基で置換されたビニルモノマを含む共重合体からなる放射線感光材料であることに

より、この重合体が $\alpha$ -メチル置換アクリル構造であるため、電子線照射により分解すると共に、ドライエッチング耐性をもち、実用可能な感度が得られる。

【0023】このようにして、電子線を露光源とするリソグラフィにおいて、優れた透明性及びエッチング耐性

のみならず、高感度で、剥がれの少ない放射線感光材料、及びその放射線感光材料を用いたパターン形成方法を提供することができ、高精度のパターン形成に大いに寄与することができる。